



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS DE CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

MARIANA JUNG RODRIGUES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETRO-FENTON UTILIZANDO
ELETRODOS DE ALUMÍNIO NA DESCONTAMINAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE
CIPROFLOXACINA**

CERRO LARGO

2016

MARIANA JUNG RODRIGUES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETRO-FENTON UTILIZANDO
ELETRODOS DE ALUMÍNIO NA DESCONTAMINAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE
CIPROFLOXACINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito para obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador. Prof. Dr.Fernando Henrique Borba

CERRO LARGO

2016

DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação

Rodrigues, Mariana Jung

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETRO-FENTON
UTILIZANDO ELETRODOS DE ALUMÍNIO NA DESCONTAMINAÇÃO DE
UMA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA/ Mariana Jung Rodrigues.

-- 2016.

41 f.:il.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Engenharia Ambiental , Cerro Largo, RS, 2016.

1. eletro-Fenton. 2. Ciprofloxacina. 3. Delineamento
composto central rotacional. I. Borba, Fernando
Henrique, orient. II. Universidade Federal da Fronteira
Sul. III. Título.

MARIANA JUNG RODRIGUES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETRO-FENTON UTILIZANDO
ELETRODOS DE ALUMÍNIO NA DESCONTAMINAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE
CIPROFLOXACINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito para obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador. Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em: 30/11/16

BANCA EXAMINADORA



Msc. Mateus Gustavo Sausen



Prof. Msc. Ewerthon Cezar Schiavo Bernardi

Ao meu pai e amigo Flávio Roberto Rodrigues
(*in memoriam*) por ser meu companheiro e
sempre ter me apoiado e apostado em mim.
Você é o principal motivo de eu ter conseguido
chegar até aqui. O meu amor e agradecimento
são eternos. Muito obrigada pai.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe maravilhosa, Beatriz Laura Jung Rodrigues, meu exemplo de vida. Obrigada, mãe, por ser essa pessoa com tanta garra, que apesar de tudo, me deu força para ir até o fim.

Às minhas irmãs, Lara e Laura, que me ajudaram em todos os momentos, não me deixando desistir nos momentos de dificuldade.

Ao meu cachorro, Apolo, por ser meu maior companheiro e entender os momentos em que não tinha tempo para lhe dedicar a devida atenção merecida.

Ao meu namorado, Alexandre Bindé, que me apoiou sempre, me incentivando a continuar mesmo quando a saudade tomou conta.

Ao meu orientador, Fernando Henrique Borba, por estar presente em cada etapa desta pesquisa me auxiliando.

A todos os professores do curso de Engenharia Ambiental pelos ensinamentos e apoio durante a graduação.

À minha tia Rosane Rodrigues e prima Isabel Wexel por todo carinho e incentivo.

Às colegas Francine Bueno e Luana Damke pelo auxílio e amizade.

Ao colega Jonas Inticher, pela amizade e auxílio no laboratório.

Às demais colegas Ariane Lyra, Leticia Kupski, Jessica Deuschle, Camila Zorzo e Jéssica Aguiar pelo companheirismo. Conhecer-las tornou essa etapa excelente.

À equipe técnica do laboratório da UFFS pela atenção e auxílio.

E, por fim, a todos que estiveram presentes nesta etapa de minha vida.

RESUMO

O presente trabalho aborda a descontaminação de uma solução do fármaco Ciprofloxacina através de um processo eletro-oxidativo avançado denominado eletro-Fenton (EF). Foi construído um reator de EF, constituído por um béquer com capacidade de 1L e um eletrodo de alumínio composto por 4 placas deste metal, que foram dispostas paralelamente com uma distância de 1,5 cm, operando de modo monopolar em sistema fechado e batelada. Durante o experimento de EF, foi utilizada uma área efetiva de 152,22 cm² do eletrodo. Foram realizados testes experimentais para avaliar o efeito das variáveis no processo, testando inicialmente as seguintes condições: adição de ar dissolvido, concentração inicial de H₂O₂, concentração inicial de Fe²⁺ e pH inicial. Após obter uma faixa ótima de valores, aplicou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) com a interação de três variáveis independentes: intensidade de corrente (A), concentração inicial de H₂O₂ (mg L⁻¹) e concentração inicial de Fe²⁺ (mg L⁻¹). Optou-se pela adição de 1,6 L min⁻¹ de ar dissolvido e pH inicial 4 em todos os experimentos do DCCR. Através do planejamento foram obtidas as seguintes condições ótimas de trabalho do reator: 0,8 A para corrente, 100 mg L⁻¹ para H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ para Fe II. Nessas condições, a descontaminação da solução de CIP chegou a 94,81% em apenas 3 minutos. Evidencia-se que a aplicação do eletro-Fenton, utilizando eletrodos de alumínio com placas paralelas, é uma alternativa na descontaminação da solução do fármaco Ciprofloxacina, minimizando os impactos ambientais, ocasionados pelo descarte deste contaminante em corpos hídricos.

Palavras-chave: eletro-Fenton. Ciprofloxacina. Delineamento composto central rotacional.

ABSTRACT

The present work talk about the decontamination of a solution of the drug Ciprofloxacin through an advanced electro-oxidative process called electro-Fenton (EF). An EF reactor was constructed, compound of a 1L capacity becker and an aluminum electrode composed by 4 plates of this metal, which were arranged parallel with a distance of 1,5 cm, operating in a monopolar batch mode. During the EF experiment, an effective area of 152,22 cm² of the electrode was used. Were done experimental tests to evaluate the effect of the variables in the process, initially tested as follows: dissolved air addition, initial concentration of H₂O₂, initial concentration of Fe²⁺ and initial pH. After obtaining an optimum range of values, a rotational central composite design (RCCD) was applied with the interaction of three independent variables: current intensity (A), initial concentration of H₂O₂ (mg L⁻¹) and initial concentration of Fe²⁺ (mg L⁻¹). The addition of 1.6 L min⁻¹ of air and initial pH 4 was chosen in all DCCR experiments. Through the planning the following optimum working conditions were obtained: 0.8 A for current, 100 mg L⁻¹ for H₂O₂ and 10 mg L⁻¹ for Fe²⁺. Under these conditions, a CIP decontamination reached 94.81% in just 3 minutes. It demonstrate that an application of electro-Fenton, using aluminum electrodes with parallel plates, is an excellent system in the decontamination of the solution of the drug Ciprofloxacin, minimizing the environmental impacts caused by the disposal of this contaminant in hydric bodies.

Key words: electro-Fenton. Ciprofloxacin. Rotational central composite design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da CIP.	16
Figura 2 - Molécula da CIP em função do pH da solução.....	17
Figura 3 - Espectro da solução de Ciprofloxacina em função do pH.	17
Figura 4 – Influência da taxa de injeção de ar dissolvido no processo EF, na descontaminação da solução de CIP.	24
Figura 5 - Influência da concentração inicial de H_2O_2 no processo EF, na descontaminação da solução de CIP.	25
Figura 6 - Influência da concentração inicial de Fe^{2+} no processo EF, na descontaminação da solução de CIP.	26
Figura 7 - Influência do pH inicial no processo EF, na descontaminação da solução de CIP.	27
Figura 8 - Diagrama de Pareto para o processo de descontaminação da solução de CIP, com 95% de confiança.....	29
Figura 9 – Valores preditos em função dos valores observados para descontaminação da solução de CIP.	31
Figura 10 – Superfície de resposta da descontaminação da solução de CIP em função dos POR.	32
Figura 11 - Superfície de resposta da descontaminação da solução de CIP em função dos POR.	33
Figura 12 - Superfície de resposta da descontaminação da solução de CIP em função dos POR.	34
Figura 13- Efeito da variação da intensidade de corrente (A) em função do tempo de eletrólise, considerando: (a) Concentração de CIP ($mg\ L^{-1}$) na solução; (b) pH da solução; (c) Concentração de H_2O_2 ($mg\ L^{-1}$) consumido; (d) Concentração de Fe ($mg\ L^{-1}$) dissolvido.....	35
Figura 14 - Efeito da variação da concentração inicial de H_2O_2 ($mg\ L^{-1}$) em função do tempo de eletrólise considerando: (a) Concentração de CIP ($mg\ L^{-1}$) na solução; (b) pH da solução; (c) Concentração de H_2O_2 ($mg\ L^{-1}$) consumido; (d) Concentração de Fe ($mg\ L^{-1}$) dissolvido.....	36
Figura 15 - Efeito da variação da Concentração inicial de Fe^{2+} ($mg\ L^{-1}$) em função do tempo de eletrólise considerando: (a) Concentração de CIP $mg\ L^{-1}$ na solução; (b) pH da solução; (c) Concentração de H_2O_2 $mg\ L^{-1}$ consumido; (d) Concentração de Fe $mg\ L^{-1}$ dissolvido.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis dos POR no DCCR.	23
Tabela 2 - Níveis codificados para o DCCR.	23
Tabela 3 – DCCR do processo EF na descontaminação da solução de CIP.	28
Tabela 4- Análise de Variância (ANOVA).	30
Tabela 5 - Efeitos Estimados para a descontaminação da solução de CIP (%).	30

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CIP	Ciprofloxacina
C ₀	concentração inicial
DCCR	delineamento composto central rotacional
EF	eletro-Fenton
MSR	metodologia de superfície de resposta
[•] OH	radical hidroxila
POAs	processos oxidativos avançados
POR	parâmetros operacionais do reator
PEOAs	processos eletro-oxidativos avançados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	USO DOS MEDICAMENTOS	14
2.2	IMPACTOS DO DESCARTE DE MEDICAMENTOS	14
2.3	CIPROFLOXACINA (CIP)	15
2.3.1	Influência do pH da solução na determinação da CIP	16
2.4	TRATAMENTO POR PEOAS	17
2.4.1	Eletro-Fenton (EF)	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	REAGENTES	20
3.2	PREPARO E DETERMINAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA (CIP) 20	
3.3	MÓDULO EXPERIMENTAL	21
3.4	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA CIP	24
4.2	TESTES EXPERIMENTAIS PRELIMINARES	24
4.3	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	27
4.3.1	Avaliação cinética do DCCR	34
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

A cada ano, grandes quantidades de compostos farmacêuticos são produzidos, sendo comumente utilizados no tratamento de doenças humanas e animais. Ocorre que, quando ingeridos, via oral ou venosa, parte do que foi introduzido no organismo não é efetivamente absorvido pelo corpo humano, o que acaba sendo excretado pela urina ou pelas fezes. Em razão disso, volumes significativos desses compostos são liberados no ambiente a partir de estações de tratamento de esgoto e/ou águas residuárias, o que pode desencadear um grande risco aos seres humanos quando expostos a água contaminada com esses fármacos. Apesar disso, pouco se sabe a respeito dos efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (WEBB, 2003; KHETAN; COLLINS, 2007).

Dentre esses compostos, o mais detectado no meio ambiente é o antibiótico, devido ao processo nas estações de tratamento de água e efluentes não ser eficiente para removê-lo. A partir disso, o presente trabalho aborda sobre o fármaco Ciprofloxacina (CIP), um antibiótico do grupo das quinolonas, geralmente utilizado em infecções do trato urinário, respiratório e gastrointestinal, além de infecções de pele, ossos e articulações.

Nesse contexto, surge, a necessidade de investigar um tratamento eficiente para a degradação completa desta molécula, com o objetivo de uma disposição segura e confiável dos contaminantes fármacos. Novos processos alternativos têm surgido como forma de remover ou degradar contaminantes orgânicos. Dentre esses processos, destacam-se os processos eletro-oxidativos avançados (PEOAs), sendo estes a combinação de processos oxidativos avançados (POAs) e processos eletroquímicos.

Dentro dos PEOAs, podemos destacar o processo eletro-Fenton (EF), perfazendo neste a aplicação simultânea de uma intensidade de corrente e adição do reagente Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), tendo em seu princípio a formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que é um forte oxidante de compostos recalcitrantes e de baixa biodegradabilidade (GANIYU et al. 2015).

Nesse sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência do processo eletro-Fenton na descontaminação de uma solução de Ciprofloxacina (CIP). Dentro dessa proposta, foi investigada a influência dos parâmetros operacionais do reator (POR), tais como: pH inicial da solução, intensidade de corrente, concentração inicial de H_2O_2 e Fe^{2+} , taxa de injeção de ar dissolvido e tempo de eletrólise. Durante os ensaios experimentais foram monitorados: a concentração residual de CIP, H_2O_2 , pH da solução e concentração de ferro total dissolvido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 USO DOS MEDICAMENTOS

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os medicamentos são produtos extremamente necessários para os seres humanos, na medida em que são elaborados com a finalidade de diagnosticar, prevenir, curar doenças ou aliviar seus sintomas. São produzidos com rigoroso controle técnico para atender às especificações determinadas. Como exemplo, podemos citar os antibióticos, anti-helmínticos e antiprotozoários (ANVISA, 2010).

De acordo com Rivera-Utrilla et al. (2013), os antibióticos estão entre os medicamentos mais comumente detectados nas saídas de estações de tratamento de esgoto municipais. A excreção desses compostos pelo organismo é realizada por meio dos rins e do fígado, em menor quantidade pelo pulmão, trato gastrointestinal ou pela pele. Pequenas quantidades destes compostos são eliminadas pelo suor e saliva. Toda substância ingerida via oral que não é absorvida é eliminada pelas fezes (ANVISA, 2015).

Atualmente as estações de tratamento de esgoto municipais tradicionais não possuem sistemas eficientes e/ou economicamente viáveis na remoção destes compostos farmacêuticos, tendo como consequência o seu descarte inadequado em corpos hídricos. (KHETAN; COLLINS, 2007; MARTINEZ, 2009).

2.2 IMPACTOS DO DESCARTE DE MEDICAMENTOS

Os fármacos, uma vez descartados ou excretados, seja na sua forma original ou como metabólitos, geralmente permanecem estáveis após tratamento convencional ou mesmo depois de tratamentos biológicos avançados. Por isso, as descargas de esgoto foram identificadas como grande parte das fontes importantes dos produtos farmacêuticos e dos seus metabólitos. Esses compostos, altamente móveis no ambiente aquático, foram observados nas águas superficiais, subterrâneas e principalmente em águas destinadas para o consumo humano (WEBB, 2003).

No entanto, o conhecimento é limitado, quando se trata dos efeitos adversos no meio ambiente ou perigos para a saúde humana que podem ser ocasionados por substâncias farmacêuticas ou por seus subprodutos. Porém, independentemente da ausência de quaisquer riscos comprovados, a ingestão de água sempre será uma grande preocupação do consumidor,

por se tratar de via direta ao corpo humano de qualquer medicamento ou composto que possa nela estar presente (WEBB, 2003).

Outrossim, há também o risco de contaminação por via indireta, que inclui a interação corporal (banho ou ducha em águas contendo efluentes) ou a ingestão (consumo de culturas irrigadas com efluentes) (BRIDGEMAN, 2004).

Apesar da necessidade e/ou eficiência na aplicação de antibióticos, existe uma preocupação significativa acerca do descarte destes em corpos hídricos. Com o passar do tempo, esses fármacos, se não tratados corretamente, ocasionam o aumento da sua concentração no meio ambiente, podendo levar ao desenvolvimento de bactérias resistentes (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; RIVERA-UTRILLA et al. 2013).

Além disso, esses antibióticos podem potencialmente induzir mudanças físico-químicas dos componentes do solo, tais como óxidos de metal/oxi-hidróxidos e minerais de argila, alterando significativamente a sua capacidade para controlar a mobilidade e biodisponibilidade de outros contaminantes e micronutrientes (GU; KARTHIKEYAN, 2005; ZHANG; HUANG, 2005).

Entre os antibióticos comumente utilizados, antibióticos do grupo das quinolonas são um tipo importante, com baixa razão de biodegradabilidade (KAGLE et al., 2009). Dentre o grupo das quinolonas, estão as fluoroquinolonas, cuja segunda geração é a Ciprofloxacina (CIP), que foi encontrada em ambientes aquáticos e em concentrações que muitas vezes excedem os níveis mínimos sugeridos para várias espécies indicadoras, incluindo muitas espécies bacterianas (GOLET et al., 2003; HALLING-SØRENSEN et al., 1998; KOLPIN et al., 2002).

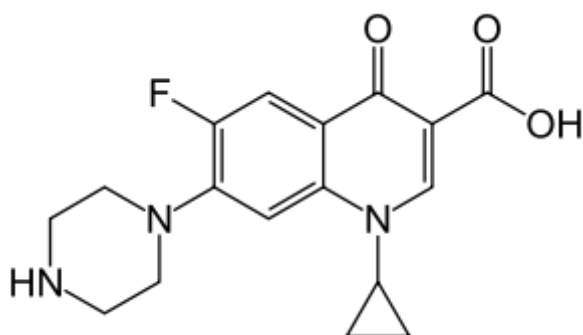
2.3 CIPROFLOXACINA (CIP)

A Ciprofloxacina (CIP) é um antimicrobiano de largo espectro, que atua contra bactérias gram-positivas e gram-negativas, e pode ser utilizado tanto para o combate de doenças em humanos, quanto em animais (BONGAERTS; HOOGKAMP-KIRSTANJE, 1993). Esse fármaco é amplamente utilizado em infecções do trato urinário, respiratório e gastrointestinal, além de infecções de pele, ossos e articulações.

Trata-se de um composto que apresenta uma elevada solubilidade aquosa sob várias condições de pH da solução e uma maior estabilidade em sistemas de solo e de esgoto (CARRASQUILLO et al., 2008; GOLET et al., 2003; VASUDEVAN et al., 2009).

A CIP possui, em sua estrutura molecular, compostos como ácido 3-quinolino-1-ciclopropil-6-flúor-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperazinil) carboxílico, conforme apresentado na Figura 1. Este composto foi desenvolvido pela Bayer (Cipro®) e aprovado em 1987 pela “Food and Drug Administration” como um antibiótico oral, em que a formulação intravenosa foi aprovada em 1991 (DE SOUZA et al., 2004).

Figura 1 – Estrutura molecular da CIP.



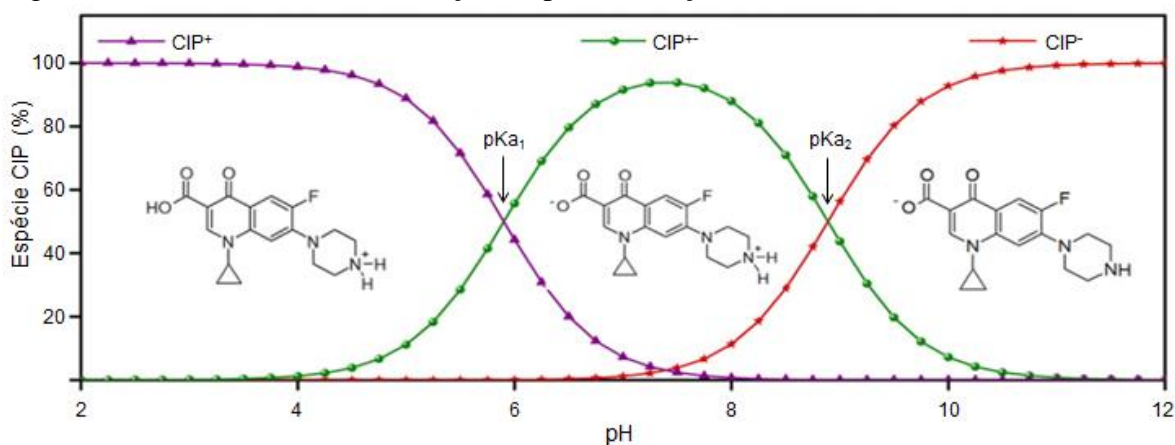
Fonte: Jalil et al., 2015.

2.3.1 Influência do pH da solução na determinação da CIP

A molécula de CIP apresenta dois grupos cromóforos: uma amina e um grupo carboxílico. De acordo com Figura 2, a molécula da CIP existe como um cátion quando o pH é inferior a 6,1 devido a uma protonação do grupo amina. Já entre os pH 6,1 e 8,7, a CIP é um íon dipolar, devido a protonação do grupo amina e a desprotonação do grupo ácido carboxílico. Em condições de pHs > 8,7, a molécula da CIP torna-se um ânion, devido a perda de um próton do grupo amina (JIANG et al., 2013).

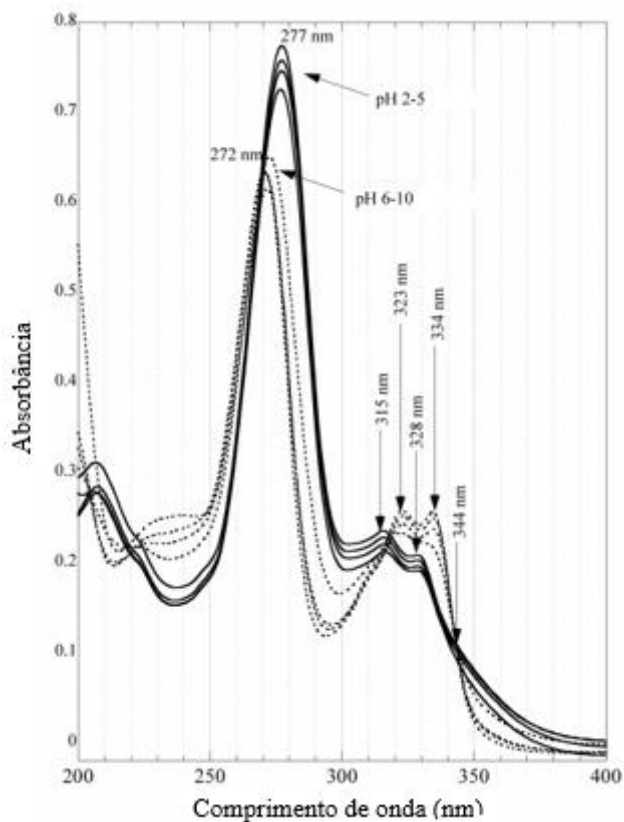
Logo, pode-se perceber que o pH da solução tem influência sobre os valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção. Trivedi e Vasudevan (2007) avaliaram amplas faixas de pH e perceberam que entre os pHs 2 e 5 e entre os pHs 6 e 10 há um deslocamento do pico de maior absorção da CIP, variando de 277 a 272nm, respectivamente, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 2 - Molécula da CIP em função do pH da solução.



Fonte: Adaptado de Jalil et al., 2015.

Figura 3 - Espectro da solução de Ciprofloxacina em função do pH.



Fonte: Trivedi e Vasudevan, 2007.

2.4 TRATAMENTO POR PEOAS

De acordo com Panizza e Oturan (2011), os métodos físico-químicos tradicionais - como adsorção, coagulação e filtração - apresentam, dentro de suas principais características, uma

elevada produção residual de massa de lodo. Para tanto, esses resíduos necessitam de tratamento e/ou disposição adequada, onerando, contudo, o custo final do processo.

Atualmente, a comunidade científica tem sido atraída por processos que possibilitam a degradação e/ou mineralização de compostos recalcitrantes. Dentre eles, destacam-se os PEOAs, que trata-se de uma combinação simultânea da aplicação de POAs e processos eletroquímicos. Os PEOAs são considerados técnicas eficientes e alternativas aplicadas no tratamento de diversos efluentes (PANIZZA; CERISOLA, 2007).

Os PEOAs oxidam ou removem poluentes, por exemplo: íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Nesse método, algumas vantagens são a alta eficiência energética (pois geralmente operam em temperaturas inferiores aos seus equivalentes não-eletroquímicos), o seu fácil manuseio (devido ao equipamento necessário ser simples) e segurança (pois eles operam sob condições amenas, como temperatura e pressão) (SIRÉS et al., 2014).

2.4.1 Eletro-Fenton (EF)

O processo EF, baseia-se na formação do radical $\cdot\text{OH}$ via reação Fenton, perfazendo uma contínua eletrogeração *in situ* de H_2O_2 , sendo necessário a adição de ar dissolvido dissolvido na presença de Fe^{2+} (GANIYU et al., 2015).

As principais reações do processo EF, são: produção de Fe^{2+} pela redução de Fe^{3+} e a redução de oxigênio a H_2O_2 (GÜERE, 2014). Curiosamente, é necessária apenas uma pequena quantidade do catalisador $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, sendo o reagente Fenton continuamente eletrogerado e regenerado, por redução catódica de O_2 e Fe^{3+} , respectivamente, conforme apresentado nas Equações 1 e 2 (GANIYU et al. 2015).



A eficiência desse processo melhora conforme o aumento da condutividade. Em razão disso, é habitual a adição de eletrólitos suporte que garantem esta alta condutividade, por exemplo, NaCl e Na_2SO_4 (GÜERE, 2014). O uso de H_2O_2 , em combinação com um catalisador, é um dos reagentes mais utilizados para converter compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. (CRUZ-GONZÁLEZ et al., 2012).

Como ocorre o consumo dos íons H^+ para produção de H_2O_2 , se o pH da solução no reator eletro-Fenton não for controlado, este aumentará e, em seguida, a eletrocoagulação desenvolver-se-á como um outro mecanismo de tratamento, em que Fe^{2+} e o Fe^{3+} se converterão em íons de $(Fe(OH)_n)$ - estruturas dependentes do pH -, sendo os poluentes removidos por atração eletrostática e/ou reações de complexação (MOLLAH, 2001).

Logo, verifica-se que as reações químicas feitas no reator eletro-Fenton são extremamente complexas e demandam controle rigoroso. Portanto, a determinação das melhores condições dos POR tem uma grande importância no aumento da eficiência do processo EF.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentadas as etapas de preparo da solução de CIP, determinações analíticas, performance e procedimentos experimentais do reator EF na descontaminação de CIP em solução. Os ensaios foram desenvolvidos no Laboratório de Efluentes, Águas e Ecotoxicologia, da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo/RS.

3.1 REAGENTES

Foi utilizado o sal Cloreto de sódio (NaCl – Merck Milipore, P.M. $58,44 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $2,16 \text{ g cm}^{-3}$) para aumentar a condutividade elétrica da solução. O Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – Merck Milipore, P.M. $34,01 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $1,45 \text{ g cm}^{-3}$) e o sulfato de Ferro hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, P.M. $278,05 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $1,90 \text{ g cm}^{-3}$) foram utilizados como reagentes Fenton. Para o ajuste do pH da solução aplicaram-se os reagentes hidróxido de sódio (NaOH - Alphatec, P.M. $40,0 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $2,1 \text{ g cm}^{-3}$) e ácido clorídrico (HCl – Alphatec, P.M. $36,40 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $1,19 \text{ g cm}^{-3}$). Para determinar a concentração de Ferro total dissolvido foi utilizado 1,10-fenantrolina (Merck Milipore, P.M. $180,21 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $1,31 \text{ g cm}^{-3}$) e ácido ascórbico (Merck Milipore, P.M. $176,12 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $1,65 \text{ g cm}^{-3}$). Na determinação da concentração do residual de H_2O_2 foi utilizado metavanadato de amônia (Merck Milipore, P.M. $116,98 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $2,33 \text{ g cm}^{-3}$) e ácido acético (Merck Milipore, P.M. $60,05 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $1,05 \text{ g cm}^{-3}$).

3.2 PREPARO E DETERMINAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA (CIP)

Para o preparo da solução da CIP a 25 mg L^{-1} , adicionou-se o Cloridrato de Ciprofloxacina (BAYER AG, M.M. $385,5 \text{ g mol}^{-1}$) em água destilada para sua dissolução, onde, descontou-se a massa do cloridrato na pesagem da massa do sal. A solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético (CAMA – 15/CENTAURO), e armazenada em uma bombona de polietileno (Newsul, NTF 50-C) com capacidade máxima de 50 litros, mantido em temperatura ambiente. Foi adicionado NaCl na solução para atingir uma condutividade elétrica de aproximadamente $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$ e as medidas foram realizadas com o auxílio de um condutivímetro digital (DM-32/DIGIMED) previamente calibrado com uma solução padrão de $1412 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Em condições de pH inicial da solução de 3, 5, 6 e 9 foram preparadas concentrações iniciais de 25 mg CIP L⁻¹ e posteriormente, realizadas as diluições padrões de 0,1 a 25 mg L⁻¹. Com as diluições preparadas para cada um dos pHs ajustados, foram elaboradas as retas de calibração, possibilitando altos ajustes de correlação linear ($r^2 > 0,99$). O pH da solução foi determinado pelo método potenciométrico (pHdigital/HH3221).

A determinação da concentração de CIP foi realizada pelo método de espectrofotômetro UV-Vis (Evolution 201/Thermo Scientific), em que os porta-amostras utilizados foram cubetas de quartzo. As absorbâncias foram extraídas em bandas de intensidade com comprimentos de onda máximo variando de 272 a 278 nm, de acordo com o pH final da amostra. As concentrações de CIP foram obtidas observando a reta de calibração referente ao pH analisado.

As concentrações residuais de H₂O₂ e de Ferro dissolvido na solução foram determinadas utilizando o método de espectrométrico (descrito por Nogueira et al., 2005) e colorimétrico (descrito por APHA, 2005), respectivamente. Ambas as determinações foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis (Evolution 201/Thermo Scientific).

3.3 MÓDULO EXPERIMENTAL

O módulo experimental desenvolvido para a realização dos experimentos do processo EF foi confeccionado a partir de um reator de escala laboratorial, operando em sistema fechado e batelada. O módulo foi constituído a partir de um béquer de borosilicato com volume de 1000 mL, na parte interna foram inseridos um eletrodo de alumínio (cátodo e ânodo), composto por 4 placas em dimensões de 11,9 x 5,9 x 0,2 cm, instalados em paralelo com distância entre placas de 1,5 cm e área efetiva entre placas de 152,22 cm². Os eletrodos foram arranjados de maneira bipolar em terminais positivos e negativos, conectados em uma fonte de corrente contínua (BK PRECISION / 1687B (20 V/10 A)).

Para cada ensaio experimental, foi adicionado um volume de 700 mL da solução de CIP ($C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$), posteriormente e simultaneamente, foi acionada a injeção de ar dissolvido ($1,6 \text{ L min}^{-1}$), [H₂O₂] de 0 a 1000 mg L⁻¹, [Fe²⁺] de 0 a 18,4 mg L⁻¹, pH inicial da solução de 4 a 9 e intensidade de corrente 0,1 a 4,5 A, pré-determinadas, e quando necessário. Inicialmente foram realizados testes experimentais, com intuito de selecionar os POR, assim como as concentrações e/ou valores para possível investigação das melhores condições do reator EF via um delineamento experimental.

Em tempos de eletrólise de 0, 3, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos, foi retirada uma alíquota de 7 mL da amostra, submetendo-a a centrifugação (LS-3 Plus/CELM - 3000 rpm/120s), e, imediatamente, determinado-a às análises de concentração de CIP, residual de H_2O_2 e ferro dissolvido. Todas as determinações analíticas foram realizadas em duplicatas. Nestes intervalos de tempo de eletrólise pré-determinados também foram monitorados o pH e a temperatura da solução. A cada 15 minutos de eletrólise foi realizada a inversão de polaridade dos eletrodos, minimizando, com isso, a passivação das placas.

3.4 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A fim de determinar as melhores condições experimentais dos POR do processo EF foi proposta uma análise de metodologia de superfície de resposta (MSR), sendo desenvolvidas corridas experimentais baseadas em um delineamento composto central rotacional (DCCR), avaliando o efeito das variáveis independentes (intensidade de corrente (A), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ mg L^{-1} e $[\text{Fe}^{2+}]$ do reator EF) sobre a dependente (% de descontaminação da solução de CIP em 3 minutos). As Tabelas 1 e 2 apresentam os POR e níveis de investigação, assim como o arranjo das corridas experimentais, respectivamente.

Para verificar a influência dos POR em função da % da descontaminação da solução de CIP, foi considerado um modelo empírico polinomial de segunda ordem (ver Equação 3). O DCCR foi desenvolvido a partir de três repetições nas condições centrais e quatro pontos axiais, totalizando 17 ensaios.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{1i} q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{2i} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq 1}^k \beta_{ij} q_i q_j \quad (3)$$

Sendo Y a função resposta do parâmetro analisado (descontaminação da CIP), q os parâmetros independentes (intensidade de corrente, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$) e β os coeficientes significativos do modelo representando as interações entre as variáveis.

O modelo foi validado pela Análise de Variância (ANOVA) dentro do intervalo de confiança de 95% ($p\text{-valor} < 0,05$) e, então, o ajuste dos valores observados (experimental) da % de descontaminação da solução de CIP em 3 minutos em função dos valores preditos (modelo polinomial), foi analisado conforme apresentado na Figura 9.

A Estimativa de Efeitos (ver Tabela 5) foi realizada considerando todas as interações possíveis previstas no modelo de segunda ordem (coeficientes lineares (q_1 ; q_2 e q_3), quadráticos

$((q_1)^2 (q_2)^2 \text{ e } (q_3)^2)$. Para visualizar as melhores tendências dos POR em função da descontaminação da solução de CIP, foram apresentadas superfícies de resposta (3-D) (ver Figura 10, Figura 11 e Figura 12), descrevendo o comportamento do modelo de forma física e objetiva.

Tabela 1 - Níveis dos POR no DCCR.

Parâmetros Operacionais do Reator (POR) EF	Coeficientes	Níveis				
		-1,68	-1	0	1	1,68
Intensidade de corrente (A)	q_1	0,1	0,4	0,8	1,2	1,5
$[H_2O_2]$ (mg L ⁻¹)	q_2	15,9	50	100	150	184,1
$[Fe^{2+}]$ (mg L ⁻¹)	q_3	1,6	5	10	15	18,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Níveis codificados para o DCCR.

Corridas experimentais	Parâmetros Operacionais do Reator EF		
	Intensidade de corrente	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)
	q_1	q_2	q_3
1	0	0	1,68
2	-1	-1	-1
3	1	1	1
4	-1	1	-1
5	0	0	-1,68
6	1,68	0	0
7	-1	-1	1
8	1	-1	1
9	0	1,68	0
10	0	0	0
11	1	-1	-1
12	1	1	-1
13	0	0	0
14	0	-1,68	0
15	-1	1	1
16	-1,68	0	0
17	0	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CIP

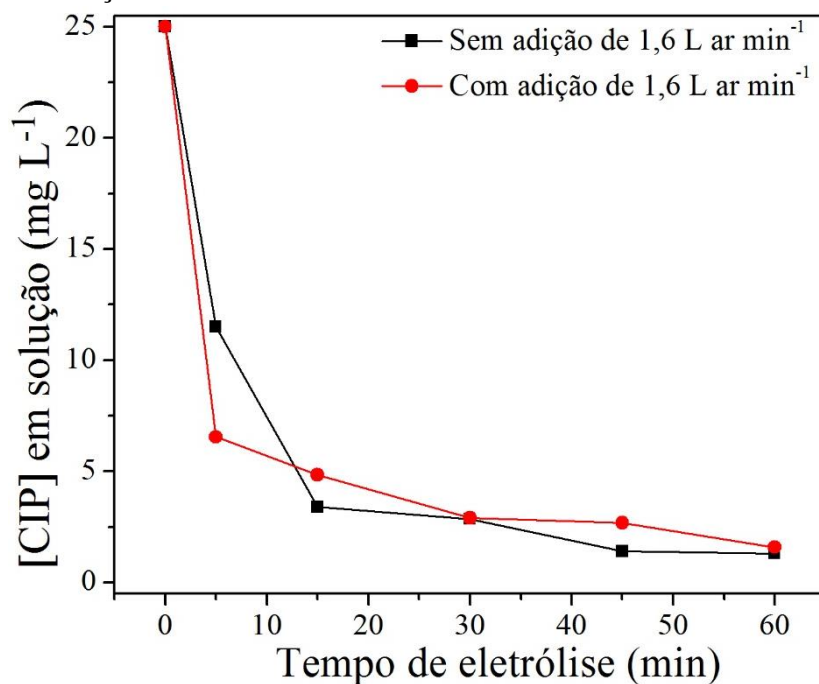
A caracterização da solução de CIP apresentou um pH de $5,6 \pm 0,2$, uma condutividade de $26,7 \mu\text{S cm}^{-1}$, e uma banda de absorção máxima em $\lambda \sim 275 \text{ nm}$, com uma absorbância de 2,6 u.a. A condutividade inicial foi ajustada para uma condição de $1389,4 \mu\text{S cm}^{-1}$.

4.2 TESTES EXPERIMENTAIS PRELIMINARES

Para identificar a influência dos POR de EF, foram testadas as seguintes condições, escolhidas aleatoriamente: taxa de injeção de ar dissolvido dissolvido de $1,6 \text{ L min}^{-1}$, intensidade de corrente de 1 A, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 50, 200 e 1000 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ de 5, 10 e 15 mg L^{-1} e pH inicial da solução de 4, 6 e 9, em tempos de eletrólise de 0 a 60 min.

Inicialmente, foi avaliada a influência da taxa de injeção de ar dissolvido ($1,6 \text{ L min}^{-1}$), em condições experimentais de concentração inicial de $200 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, intensidade de corrente de 1 A e pH inicial da solução de 4, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Influência da taxa de injeção de ar dissolvido no processo EF, na descontaminação da solução de CIP.

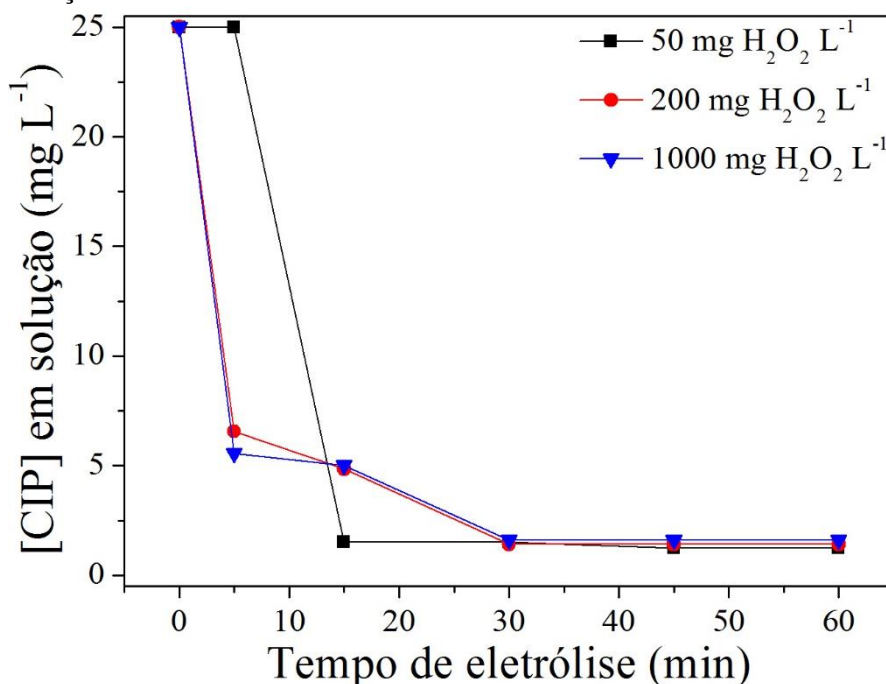


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se uma rápida cinética de descontaminação da solução de CIP em apenas 5 minutos de eletrólise, quando aplicada uma taxa de injeção de ar dissolvido de $1,6 \text{ L min}^{-1}$, obtendo uma concentração residual de aproximadamente 7 mg CIP L^{-1} . Este comportamento, perfaz a presença de uma maior geração de H_2O_2 *in situ*, tendo como consequência uma maior produtividade do oxidante $\cdot\text{OH}$ (FOLLER et al., 1995). Dentro desta possibilidade, foram consideradas, em todas as corridas experimentais, a injeção da taxa de ar dissolvido de $1,6 \text{ L min}^{-1}$.

Posteriormente, avaliou-se as condições de concentração inicial de H_2O_2 em condições experimentais de taxa de injeção de ar dissolvido de $1,6 \text{ L min}^{-1}$, intensidade de corrente de 1 A e pH inicial da solução de 4, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Influência da concentração inicial de H_2O_2 no processo EF, na descontaminação da solução de CIP.



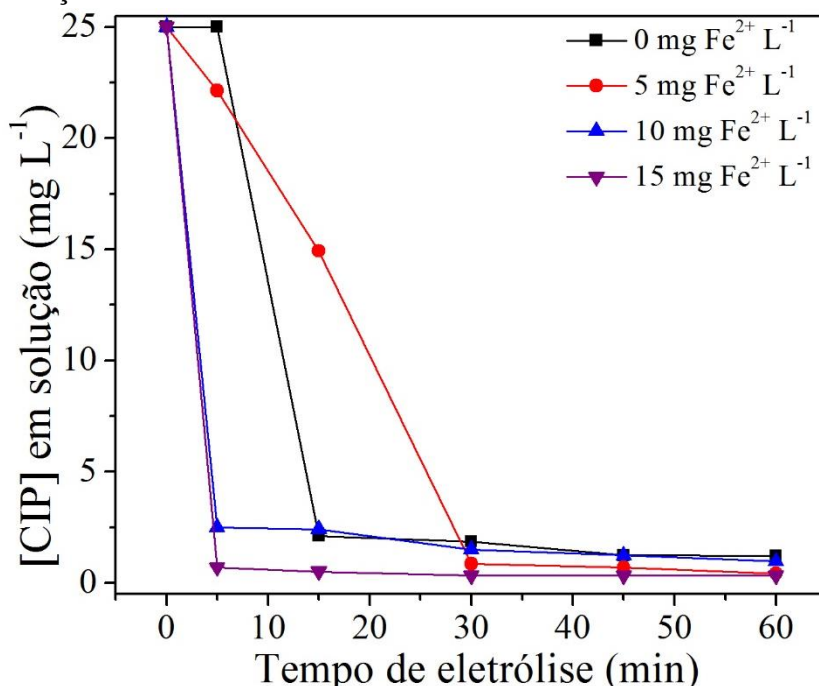
Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi possível observar comportamentos semelhantes para as diferentes concentrações de H_2O_2 em tempos de eletrólise > 30 minutos, no entanto, podemos destacar que, para uma concentração inicial de 50 mg L^{-1} , foi evidenciada uma eficiência satisfatória do processo EF na descontaminação da CIP em solução, alcançando valores de aproximadamente $2,4 \text{ mg L}^{-1}$, em 15 minutos de eletrólise, conforme apresentado na Figura 5.

Com o objetivo de melhorar ainda mais a eficiência do processo EF, em tempos de eletrólise inferiores a 15 minutos, investigou-se concentrações de 5 a $15 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$, em

condições experimentais de, taxa de injeção de ar dissolvido de $1,6 \text{ L min}^{-1}$, concentração inicial de $50 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, intensidade de corrente de 1 A e pH inicial da solução de 4, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Influência da concentração inicial de Fe^{2+} no processo EF, na descontaminação da solução de CIP.

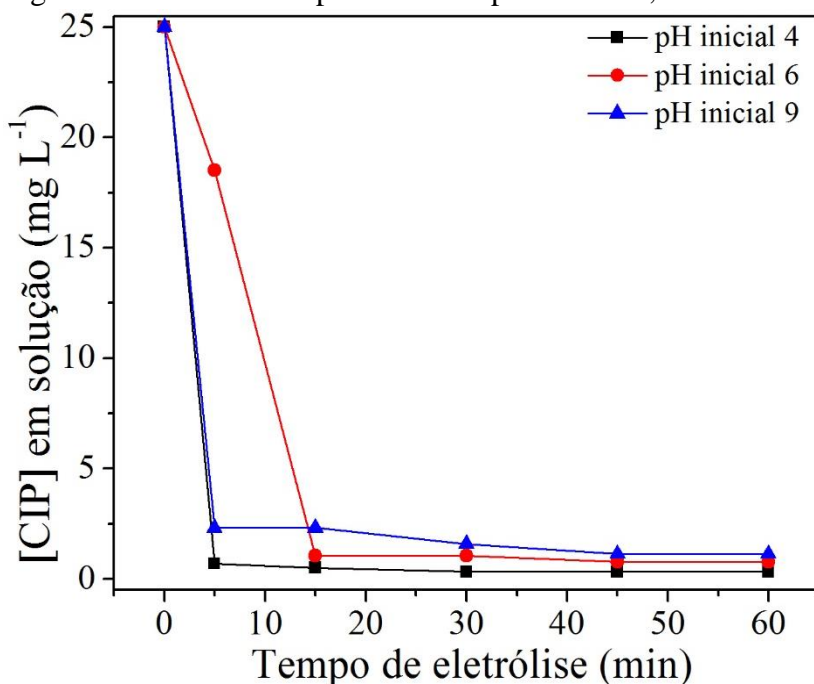


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os experimentos realizados com 10 e $15 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ apresentaram uma excelente performance na redução da [CIP], obtendo valores aproximadamente $2,5 \text{ mg CIP L}^{-1}$, em 5 min de eletrólise. Segundo Huang et al (1993), esse aumento de eficiência na redução da [CIP], se deve ao fato de que a mistura de um oxidante (H_2O_2) e de um catalisador (Fe^{2+}) resulta na decomposição catalítica do peróxido, em meio ácido, acelerando assim a reação de descontaminação da solução de CIP.

Então, para finalizar a investigação preliminar dos POR foram testados os pHs iniciais da solução, em valores de 4, 6 e 9, em condições de concentração inicial de $50 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, taxa de injeção de ar dissolvido de $1,6 \text{ L min}^{-1}$, intensidade de corrente de 1 A e concentração inicial de $10 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Influência do pH inicial no processo EF, na descontaminação da solução de CIP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram observados resultados semelhantes para todos os pHs avaliados. Em pH inicial 4 observa-se que a concentração em solução da CIP foi de aproximadamente $0,7 \text{ mg L}^{-1}$, em 5 minutos de eletrólise. As reações eletro-Fenton são favorecidas em condições de $\text{pH} < 4$, pois a reação tem um rendimento mais elevado na produção de H_2O_2 , ocasionando uma maior estabilidade do radical $\cdot\text{OH}$, perfazendo a baixa seletividade, acarretando em uma maior degradação de compostos refratários e recalcitrantes (SHENG et al., 2010).

Dentro deste contexto, podemos ressaltar que os testes experimentais preliminares contribuíram de maneira significativa para nortear os POR de maiores influências na descontaminação da solução de CIP, assim como, as possíveis faixas e/ou valores de concentrações.

4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Nos experimentos do DCCR consideraram-se constantes, a condição inicial da taxa de injeção ar dissolvido ($1,6 \text{ L min}^{-1}$) e pH inicial da solução de 4. Foram investigados os POR intensidade de corrente de 0,1 a 1,5 A, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 15,9 a $184,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ de 1,6 a $18,4 \text{ mg L}^{-1}$ na eficiência do processo EF na descontaminação da solução de CIP. As determinações da concentração residual de CIP foram investigadas em tempos de eletrólise de 3 a 60 minutos.

Porém, para as análises estatísticas dos resultados, considerou-se somente a descontaminação de CIP em solução em 3 minutos de eletrólise, em razão de que os tempos de eletrólise > 3 minutos, apresentaram comportamentos semelhantes de descontaminação, ocasionando a falta de significância dos POR.

Tabela 3 – DCCR do processo EF na descontaminação da solução de CIP.

Exp.	Parâmetros Operacionais do Reator (POR)			(%) Descontaminação da CIP em 3 min.
	Intensidade de corrente (A)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	
	q ₁	q ₂	q ₃	
1	0,8	100	18,4	15,6
2	0,4	50	5	25,5
3	1,2	150	15	93,6
4	0,4	150	5	17,1
5	0,8	100	1,6	6,8
6	1,5	100	10	92,4
7	0,4	50	15	29,8
8	1,2	50	15	92,4
9	0,8	184,1	10	89,6
10	0,8	100	10	92,8
11	1,2	50	5	36,9
12	1,2	150	5	91,2
13	0,8	100	10	94,8
14	0,8	15,9	10	3,7
15	0,4	150	15	38,5
16	0,1	100	10	49,6
17	0,8	100	10	93,6

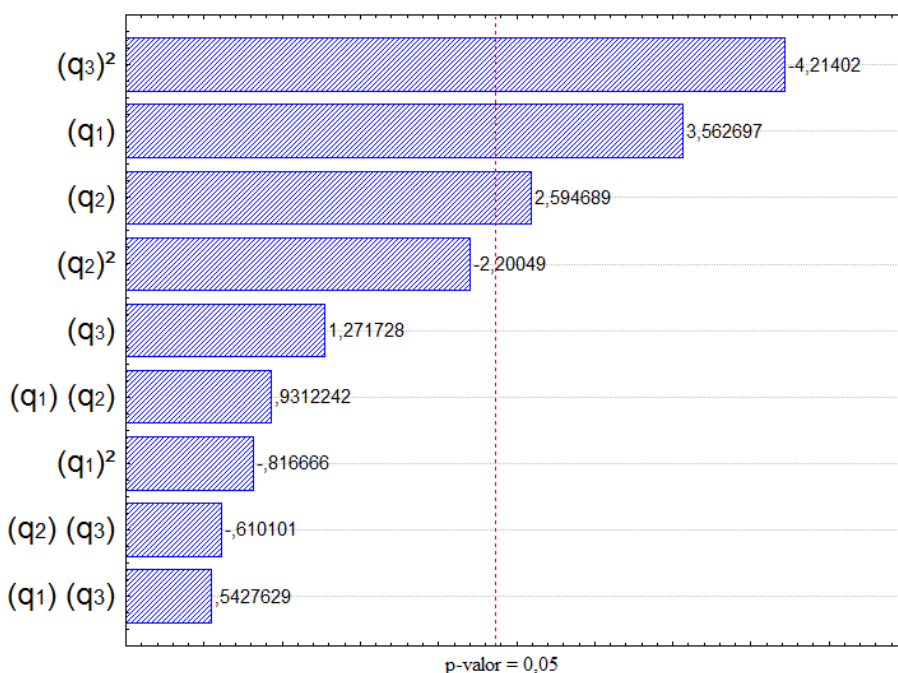
Fonte: Elaborado pelo autor.

A descontaminação da solução de CIP, apresentou uma grande variação em função dos níveis avaliados. O valor mais baixo da variável resposta foi de 3,7 % com os POR intensidade de corrente, [H₂O₂] e [Fe²⁺] fixos em 0,8 A, 15,9 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹, respectivamente. Já a maior eficiência (94,8%) está relacionada aos pontos centrais do DCCR, sendo intensidade de corrente de 0,8 A, 100 mg H₂O₂ L⁻¹ e 10 mg Fe²⁺ L⁻¹.

Através dessa grande discrepância, percebe-se que os POR tem influência direta na reação de descontaminação da CIP. Uma das formas de avaliar as variáveis que influenciam no processo é o Diagrama de Pareto. Esta ferramenta nos permite verificar o efeito de cada parâmetro, como também quais termos são estatisticamente significativos.

Na Figura 8, observa-se o Diagrama de Pareto para os parâmetros investigados. É possível verificar que, considerando o intervalo de confiança de 95%, somente o q_3^2 , o q_1 e o q_2 , apresentaram significância (p-valor < 0,05) no processo EF.

Figura 8 - Diagrama de Pareto para o processo de descontaminação da solução de CIP, com 95% de confiança.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 4, é apresentada a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança. Observa-se que através do teste F, validou-se o modelo polinomial de 2ª ordem para a resposta de descontaminação da CIP ($F_{\text{calc}} > F_{\text{estat}}$). Também pelo teste p, a validade do modelo é confirmada (p-valor < 0,05). Verifica-se, então, que o modelo de segunda ordem proposto descreve com propriedade e significância o comportamento dos POR investigados na MSR.

Na Tabela 5, são apresentados os valores estatísticos dos efeitos estimados para descontaminação da solução de CIP. Após a análise dos dados, foram obtidos os modelos polinomiais de 2ª ordem para a variável resposta na equação (4).

Observa-se que os coeficientes q_0 , q_1 , q_2 e $(q_3)^2$, apresentaram significância dentro do intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05). A porcentagem de descontaminação da solução de CIP foi influenciada pelos termos lineares da intensidade de corrente (A) e $[H_2O_2]$ (mg L⁻¹), e pelo termo quadrático da $[Fe^{2+}]$ (mg L⁻¹).

Tabela 4- Análise de Variância (ANOVA).

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F		p-valor
					Calc	Estay	
% Descontaminação da CIP em 3 min	Regressão	18260,65	9	2028,96	4,65	3,29	0,048
	Resíduos	3056,73	7	436,67			
	Total	21317,38	16				

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5 - Efeitos Estimados para a descontaminação da solução de CIP (%).

Fator	Coeficientes	Erro Padrão do Coeficiente	p-valor
(q₀)	92,9	12,0	0,0001
(q₁)	20,1	5,6	0,0091
(q ₁) ²	-5,1	6,2	0,4410
(q₂)	14,7	5,6	0,0357
(q ₂) ²	-13,7	6,2	0,0637
(q ₃)	7,2	5,6	0,2441
(q₃)²	-26,2	6,2	0,0039
(q ₁)(q ₂)	6,9	7,4	0,3827
(q ₁)(q ₃)	4,0	7,4	0,6041
(q ₂)(q ₃)	-4,5	7,4	0,5611

Nota, q₁ = Intensidade de corrente A; q₂ = [H₂O₂] mg L⁻¹; q₃ = [Fe²⁺] mg L⁻¹.

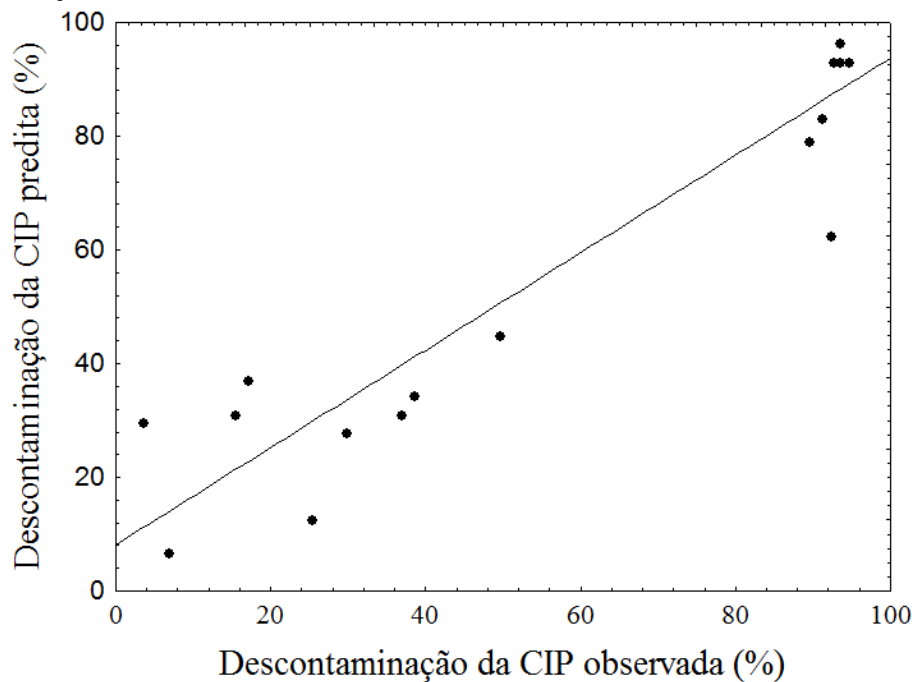
Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos valores apresentados na Tabela 5, gerou-se uma regressão (modelo quadrático), considerando todos os termos, e não apenas os significativos. O modelo de regressão apresentou $R^2 = 0,8566$, o que demonstra que 85,66% da variação da eficiência de descontaminação da solução de CIP pode ser representada pela Equação 4.

$$R = 92,9 + 20q_1 + 14,7q_2 + 7,2q_3 - 5,1q_1^2 - 13,7q_2^2 - 26,2q_3^2 + 6,9q_1q_2 + 4,0q_1q_3 - 4,5q_2q_3 \quad (4)$$

Na Figura 9, apresenta-se a correlação entre os valores observados na descontaminação da solução de CIP e os valores preditos pelo modelo estatístico proposto.

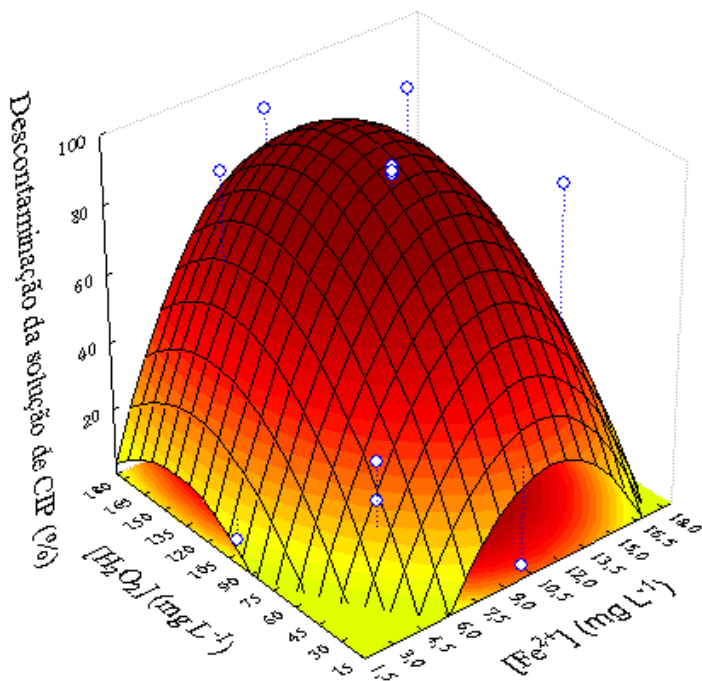
Figura 9 – Valores preditos em função dos valores observados para descontaminação da solução de CIP.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 10 apresenta as melhores condições das variáveis independentes, $[H_2O_2]$ ($mg\ L^{-1}$) e $[Fe^{2+}]$ ($mg\ L^{-1}$), para a descontaminação da solução de CIP, mantendo fixa a intensidade de corrente em 0,8 A. Conforme a Figura 10, observa-se que concentrações entre 100 e 150 $mg\ H_2O_2\ L^{-1}$ e 8 e 12 $mg\ Fe^{2+}\ L^{-1}$ demonstraram os melhores resultados para a descontaminação da solução de CIP, em tempo de eletrólise de 3 minutos.

Figura 10 – Superfície de resposta da descontaminação da solução de CIP em função dos POR.

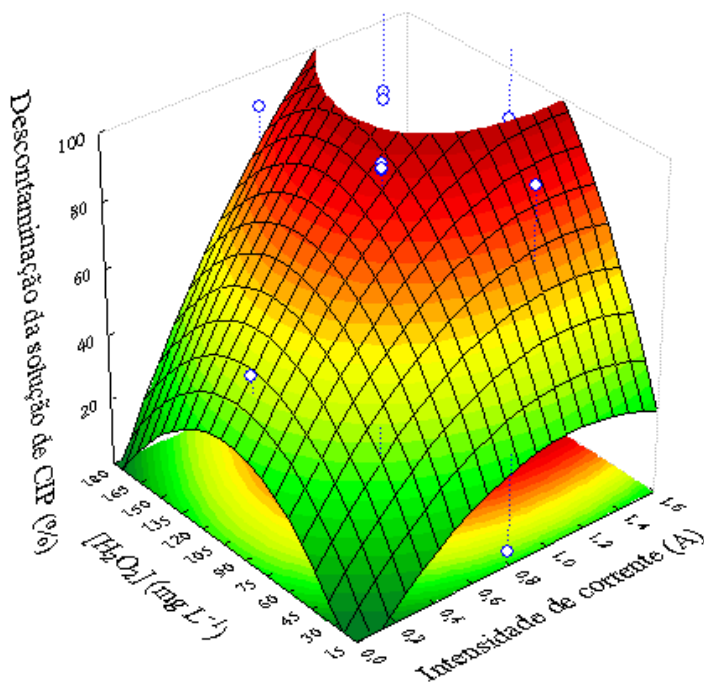


Nota: Condições fixas: intensidade de corrente de 0,8 A, pH inicial da solução de 4 e 1,6 L ar dissolvido min⁻¹
 Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 11, verifica-se que as concentrações de H₂O₂ entre 80 e 180 mg L⁻¹, com a intensidade de corrente maior que 0,8 A, apresentam as melhores condições para a descontaminação da solução de CIP, simultaneamente em concentração de Fe²⁺ fixa em 10 mg L⁻¹, em tempo de eletrólise de 3 minutos.

As intensidades de corrente menores que 0,8 A não foram suficientes para uma descontaminação da solução de CIP considerável. Segundo Yahya (2014), esse comportamento pode ser explicado devido ao fato de que, quando há o aumento de corrente, ocorre o aumento da taxa de reações eletroquímicas, o que acaba gerando maior número de [•]OH.

Figura 11 - Superfície de resposta da descontaminação da solução de CIP em função dos POR.



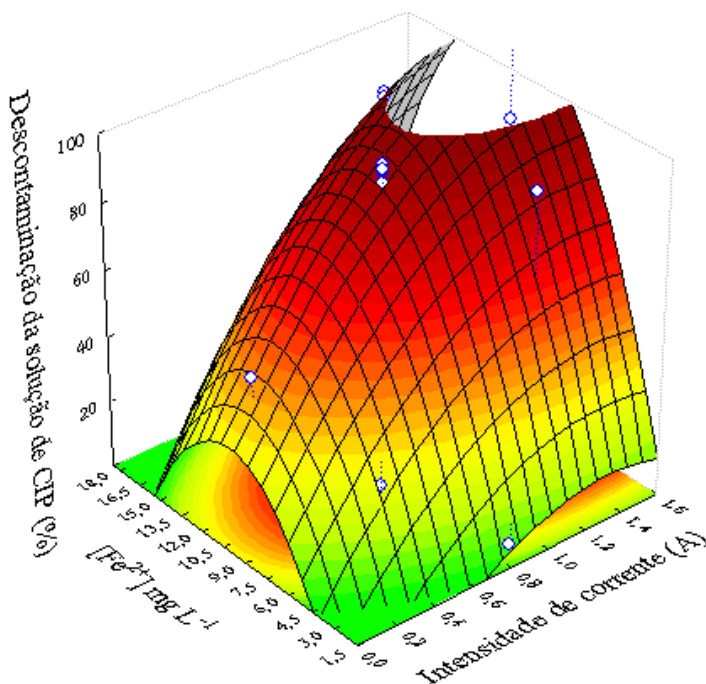
Nota: Condições fixas: $[\text{Fe}^{2+}]$ de 10 mg L^{-1} , pH inicial da solução de 4 e $1,6 \text{ L ar dissolvido min}^{-1}$.
 Fonte: Elaborado pelo autor

Por fim, na Figura 12, infere-se que utilizando a concentração de H_2O_2 fixa em 100 mg L^{-1} as melhores condições para descontaminação da solução de CIP foram com $[\text{Fe}^{2+}]$ entre 8 e 12 mg L^{-1} e intensidade de corrente $> 0,8 \text{ A}$.

Percebe-se que, quando são aplicadas concentrações de $\text{Fe}^{2+} < 8 \text{ mg L}^{-1}$, não se obtém resultados tão satisfatórios. Isso ocorre devido ao fato do Fe^{2+} funcionar como um catalisador na reação eletro-Fenton.

Assim como, quando são aplicadas concentrações de $\text{Fe}^{2+} > 12 \text{ mg L}^{-1}$, a eficiência do processo pode ser prejudicada. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que na presença de Fe^{2+} em excesso os íons ferroso capturam radicais $\cdot\text{OH}$ para produção de íons férricos, reduzindo a velocidade da reação. (BRILLAS, 2009).

Figura 12 - Superfície de resposta da descontaminação da solução de CIP em função dos POR.



Nota: Condições fixas: $[H_2O_2]$ de 100 mg L^{-1} , pH inicial da solução de 4 e $1,6 \text{ L ar dissolvido min}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo autor

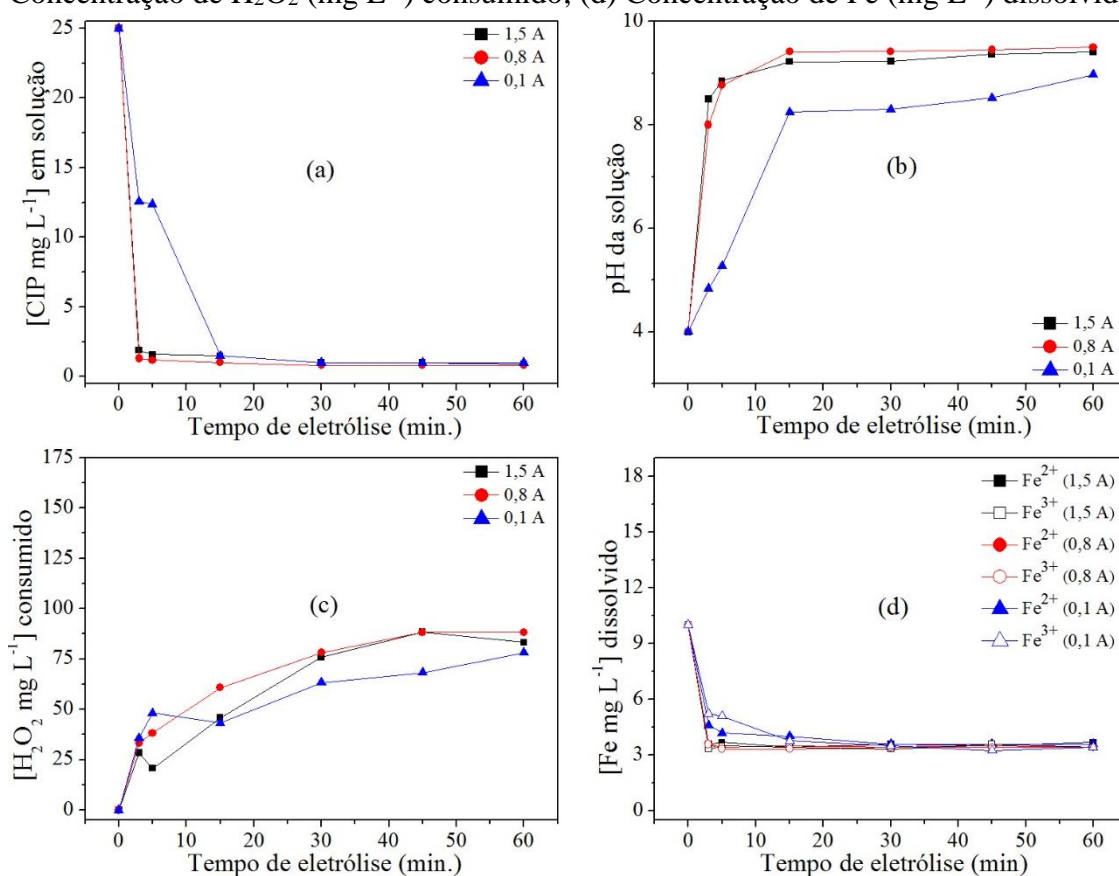
A aplicação da MSR permitiu verificar a influência das variáveis consideradas (intensidade de corrente (A), $[H_2O_2]$ (mg L^{-1}) e $[Fe^{2+}]$ (mg L^{-1})) na descontaminação da solução de CIP. Para a obtenção de condições experimentais satisfatórias, deve-se considerar a aplicação simultânea de uma intensidade de corrente de $0,8 \text{ A}$, utilizando uma concentração inicial de H_2O_2 de 100 mg L^{-1} , assim como, a adição de uma concentração inicial de Fe^{2+} de 10 mg L^{-1} .

4.3.1 Avaliação cinética do DCCR

Conforme os experimentos realizados na MSR através do DCCR, possibilitou-se avaliar a influência do tempo de eletrólise de 3 a 60 minutos na cinética de descontaminação da solução de CIP. Nas corridas experimentais, avaliou-se também o comportamento da redução da concentração inicial da CIP (25 mg L^{-1}), o pH da solução, a $[H_2O_2]$ consumido e a $[Fe]$ dissolvido.

Na Figura 13, demonstra-se o efeito da intensidade de corrente na descontaminação da solução de CIP.

Figura 13- Efeito da variação da intensidade de corrente (A) em função do tempo de eletrólise, considerando: (a) Concentração de CIP (mg L^{-1}) na solução; (b) pH da solução; (c) Concentração de H_2O_2 (mg L^{-1}) consumido; (d) Concentração de Fe (mg L^{-1}) dissolvido.



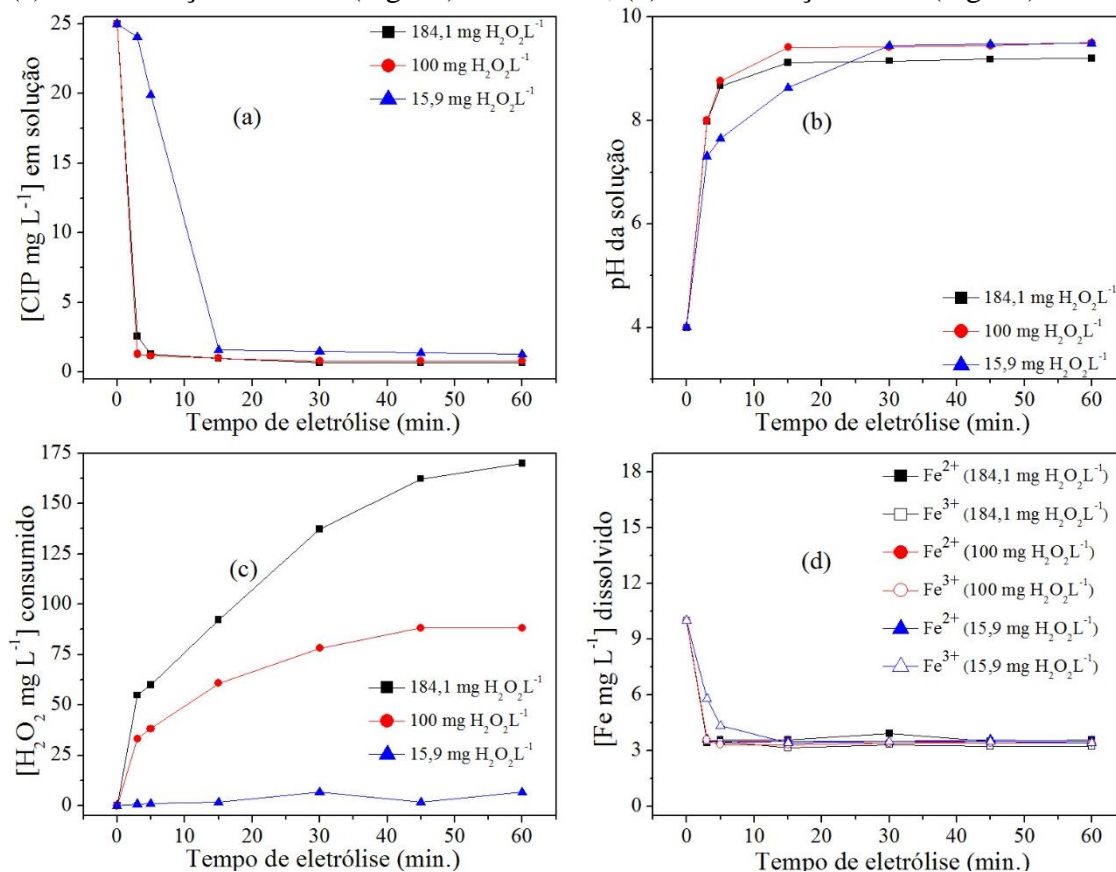
Fonte: Elaborado pelo autor

Conforme Figura 13 (a) observa-se que em intensidade de corrente de 0,1 A, somente a partir dos 15 min de reação ocorre uma redução significativa, enquanto que para intensidades de corrente superiores a 0,8 A, obtém-se uma concentração residual de aproximadamente 1,8 mg CIP L^{-1} em 3 minutos de eletrólise. Na Figura 13 (b), pode-se verificar um aumento significativo do pH da solução a partir de 3 minutos. É possível verificar na Figura 13 (c) que as concentrações iniciais de H_2O_2 foram praticamente consumidas em 30 minutos. Percebe-se, também, através da Figura 13 (d), que as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} dissolvido se apresentam semelhantes em todas as intensidade de correntes aplicadas, isso ocorre devido ao fato que, durante a reação eletro-Fenton, o Ferro não é consumido, apenas muda de estado, conforme podemos verificar na Equação 1 (seção 2.4).

Na Figura 14, foram avaliadas as concentrações iniciais de H_2O_2 de 15,9, 100 e 184,1 mg L^{-1} . Verifica-se, na Figura 14 (a), que as remoções da CIP com a adição inicial de 100 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e 184,1 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ são muito próximas e apresentam uma grande redução da concentração de CIP em apenas 3 minutos. Já com pequenas adições de H_2O_2 (15,9 mg L^{-1})

obtem-se resultados significativos somente a partir de 15 minutos. Na Figura 14 (b) nota-se que pH aumenta no instante em que ocorre a maior descontaminação da solução de CIP. Também, pode ser observado na Figura 14 (c) que, como foi variada a concentração inicial de H_2O_2 na solução, o H_2O_2 consumido se mostra próximo a quantidade que foi adicionada inicialmente. Por fim, a Figura 14 (d) apresenta comportamento semelhante à Figura 13 (d), em que as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} dissolvido se apresentam semelhantes em ambas as intensidade de correntes aplicadas.

Figura 14 - Efeito da variação da concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}) em função do tempo de eletrólise considerando: (a) Concentração de CIP (mg L^{-1}) na solução; (b) pH da solução; (c) Concentração de H_2O_2 (mg L^{-1}) consumido; (d) Concentração de Fe (mg L^{-1}) dissolvido.

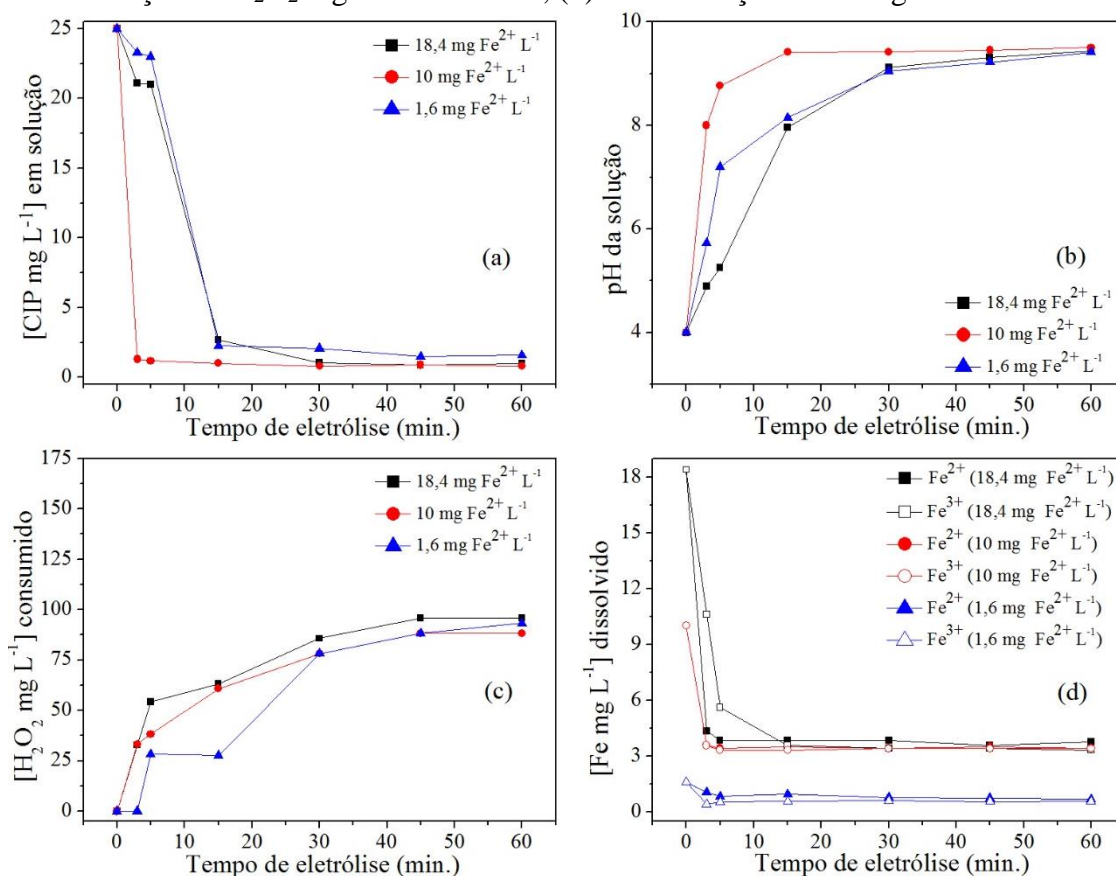


Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 15 está relacionada ao efeito da concentração inicial de Fe^{2+} em mg L^{-1} . Analisando a Figura 15 (a), nota-se que a concentração de 10 $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ é a que apresenta melhores resultados para descontaminação da solução de CIP em um curto período de tempo. Como o Fe^{2+} funciona como um catalisador na reação eletro-Fenton, com concentrações pequenas (1,6 $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$) a descontaminação da solução de CIP também ocorre, porém num intervalo de tempo maior.

A Figura 15 (b) demonstra que ocorre o mesmo comportamento da Figura 13 (b) e Figura 14 (b), ou seja, o pH aumenta no instante em que ocorre a maior redução da [CIP]. Já na Figura 15 (c), percebe-se que nos 30 minutos de reação, onde a [CIP] fica constante, a concentração de H_2O_2 também se apresenta constante, logo, percebe-se que o H_2O_2 tem influência direta na descontaminação da solução de CIP. Através da Figura 15 (d), nota-se que há um decréscimo significativo nas concentrações de $18,4 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e de $10 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$. Supõe-se que parte do ferro pode ter complexado, porém, não se pode afirmar, devido ao fato que não foi feita a análise do lodo das reações.

Figura 15 - Efeito da variação da Concentração inicial de Fe^{2+} (mg L^{-1}) em função do tempo de eletrólise considerando: (a) Concentração de CIP mg L^{-1} na solução; (b) pH da solução; (c) Concentração de H_2O_2 mg L^{-1} consumido; (d) Concentração de Fe mg L^{-1} dissolvido.



Fonte: Elaborado pelo autor

Através da análise cinética, percebe-se que as Figuras que mostram a avaliação cinética do DCCR apresentam comportamento semelhante. Em relação ao aumento do pH, nota-se que ele aumenta no momento em que a concentração de CIP reduz na solução, sugerindo, contudo, a possibilidade de consumo de íons H^+ durante a reação de oxidação, pois eles reagem com o

ar dissolvido e com a corrente elétrica gerando H_2O_2 , o qual catalisa a reação, acelerando o processo de descontaminação da solução de CIP. Ainda, de acordo com Mouedhen et al. (2008), o aumento do pH durante a eletrólise pode estar relacionado também à liberação do CO_2 gerado a partir do borbulho do hidrogênio, da formação de precipitados com outros ânions liberados pelo eletrodo. Porém o rápido aumento do pH da solução e do consumo de H_2O_2 pode desfavorecer as reações de EF e prevalecer reações de eletrocoagulação química, pois de acordo com Shemer et al., (2006) em pHs > 4 o H_2O_2 tem características de instabilidade, seletividade e rápida decomposição.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho estudou-se a ação da reação eletro-Fenton com eletrodos de alumínio na descontaminação da solução de antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa. A CIP foi escolhida dentre os medicamentos por ser usualmente utilizada em diversos tipos de infecções e pelo fato de haver poucos estudos na literatura quanto a sua descontaminação por Processos eletro-oxidativos avançados, apesar de haver documentação sobre sua presença na água e em efluentes de estações de tratamento.

Considerando as melhores condições obtidas nos testes experimentais, aplicou-se um Delineamento composto central rotacional, em que os resultados de % de descontaminação da solução de CIP em 3 minutos indicaram que o processo eletro-oxidativo avançado eletro-Fenton é efetivo na descontaminação da solução de ciprofloxacina, alcançando uma porcentagem de descontaminação de 94,81% neste tempo.

Reações paralelas de eletrocoagulação e eletro-oxidação podem estar ocorrendo no reator EF, devido ao fato que, com a presença de íons de Ferro dissolvido na solução, em condições de pH ~ 8, consumo imediato da concentração inicial de H_2O_2 pode vir a favorecer as reações via eletrocoagulação. No entanto, os princípios do processo EF indicam que na presença de H_2O_2 , íons de ferro e injeção de ar dissolvido no meio reacional, ocorre a geração de radical hidroxila ($\cdot OH$), perfazendo reações de oxidação da CIP.

Embora exista a presença de íons de ferro dissolvido na solução, estas concentrações não excedem os limites máximos estabelecidos pela CONAMA 430/11.

Então, com os bons resultados obtidos na remoção da CIP, evidencia-se que a aplicação do eletro-Fenton, usando eletrodos de alumínio com placas paralelas, é uma alternativa na descontaminação da solução do fármaco Ciprofloxacina, minimizando os impactos ambientais, ocasionados pelo descarte deste contaminante em corpos hídricos.

REFERÊNCIAS

- ANVISA, O que devemos saber sobre medicamentos. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária, 2010. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/92aa8c00474586ea9089d43fbc4c6735/Cartilha%2BBaixa%2Brevis%C3%A3o%2B24_08.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em 15 de abril de 2016.
- ANVISA, Resistência microbiana – mecanismos e impacto clínico. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária, 2015. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/controle/rede_rm/cursos/rm_controle/opas_web/modulo3/mecanismos.htm>. Acesso em 10 de abril de 2016.
- BONGAERTS, G. P.; HOOBKAMP-KORSTANJE, J. A. In vitro activities of BAY Y3118, ciprofloxacin, ofloxacin, and fleroxacin against gram-positive and gram-negative pathogens from respiratory tract and soft tissue infections. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 37, n. 9, p. 2017-2019, 1993.
- BRIDGEMAN, J. Public perception towards water recycling in California. **Water and Environment Journal**, v. 18, n. 3, p. 150-154, 2004.
- BRILLAS, Enric; SIRÉS, Ignasi; OTURAN, Mehmet A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.
- CARRASQUILLO, Anthony J. et al. Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: influence of compound structure. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 20, p. 7634-7642, 2008.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, 2011.
- CRUZ-GONZÁLEZ, Karla et al. Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology. **Desalination**, v. 286, p. 63-68, 2012.
- DE SOUZA, Marcus VN et al. Ciprofloxacin, uma importante fluorquinolona no combate ao antraz. **Rev. Bras. Farm.**, v. 85, n. 1, p. 13-18, 2004.
- FOLLER, P. C.; BOMBARD, R. T. **Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen.** *Journal of applied electrochemistry*, v. 25, n. 7, p. 613-627, 1995.
- GANIYU, Soliu O. et al. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 891-914, 2015.

GÜERE, Carlos Dante Gamarra. **Estudo da degradação do metil parabeno utilizando processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2014.

GOLET, Eva M. et al. Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 15, p. 3243-3249, 2003.

GU, Cheng; KARTHIKEYAN, K. G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 23, p. 9166-9173, 2005.

HALLING-SØRENSEN, Bent et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced Chemical Oxidation: Its Present role and Potential future in hazardous waste treatment**. Waste Management, v. 13, p.361-377, 1993.

JALIL, M. Eugenia Roca; BASCHINI, Miria; SAPAG, Karim. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 69-76, 2015.

JIANG, Wei-Teh et al. Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. **Journal of hazardous materials**, v. 250, p. 362-369, 2013.

KAGLE, Jeanne et al. Biodegradation of pharmaceutical and personal care products. **Advances in applied microbiology**, v. 67, p. 65-108, 2009.

KHETAN, Sushil K.; COLLINS, Terrence J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. **Chemical reviews**, v. 107, n. 6, p. 2319-2364, 2007.

KOLPIN, Dana W. et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.

MARTINEZ, Jose Luis. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. **Environmental pollution**, v. 157, n. 11, p. 2893-2902, 2009.

MOLLAH, M. Yousuf A. et al. Electrocoagulation (EC)—science and applications. **Journal of hazardous materials**, v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.

MOUEDHEN, M.; FEKI, M. P. W.; AYEDI, H. F. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 124-135, 2008.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; OLIVEIRA, Mirela C.; PATERLINI, Willian C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

- PANIZZA, Marco; CERISOLA, Giacomo. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 1, p. 95-101, 2007.
- PANIZZA, Marco; OTURAN, Mehmet A. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 20, p. 7084-7087, 2011.
- RIVERA-UTRILLA, José et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013.
- SHEMER, Hilla; KUNUKCU, Yasemin Kacar; LINDEN, Karl G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 63, n. 2, p. 269-276, 2006.
- SHENG, Yiping et al. Degradation of acid fuchsine by a modified electro-Fenton system with magnetic stirring as oxygen supplying. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 4, p. 547-554, 2010.
- SIRÉS, Ignasi et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336-8367, 2014.
- TRIVEDI, Paras; VASUDEVAN, Dharni. Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite-water interface. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 9, p. 3153-3158, 2007.
- VASUDEVAN, Dharni et al. pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. **Geoderma**, v. 151, n. 3, p. 68-76, 2009.
- WEBB, Simon et al. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. **Toxicology letters**, v. 142, n. 3, p. 157-167, 2003.
- YAHYA, Muna Sh et al. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: kinetics and oxidation products. **Chemosphere**, v. 117, p. 447-454, 2014.
- ZHANG, Huichun; HUANG, Ching-Hua. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 12, p. 4474-4483, 2005.